

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-061947
(43)Date of publication of application : 27.02.1992

(51)Int.Cl.

B05B 15/04
C09J 7/02
C09J 7/02

(21)Application number : 02-169369

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.06.1990

(72)Inventor : DOBASHI AKIHIKO
HAGIWARA HIROYUKI
KIKUCHI TAKASHI
OTA TOMOHISA
YAMAGUCHI YUTAKA

(54) MASKING TAPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain masking tape excellent in solvent resistance by a method wherein a tape base material is coated with a pressure-sensitive adhesive composition obtained by mixing natural rubber or its modified product, a main component of such a composition, with a cross-linking agent for forming network therein and the monomer having acryloyl group, and this tape base material is dried and irradiated with radiation.

CONSTITUTION: A masking tape is obtained by coating a tape base material with the composition obtained by mixing natural rubber or its modified product, a main component of such composition, with the thermally reactive resin having the networks formed therein, a cross-linking agent thereof with the monomer having an acryloyl (methacryloyl) group, drying this tape material and irradiating the same with radiation. The cohesive strength of the masking tape is improved due to the formation of networks in the monomer having the acryloyl group taking place in the radiation irradiating process, in addition to the networks formed in the process of drying the thermally reactive resin and its cross-linking agent. The solvent resistance of the masking tape is also improved due to the progress of direct cross-linking of the natural rubber or its modified product, a main component of the aforesaid composition, taking place by the reaction of the active site of a radical produced in the aforesaid main component with the monomer having the acryloyl group in the radiation irradiation process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平4-61947

⑬ Int. Cl.⁵

B 05 B 15/04
C 09 J 7/02

識別記号

1 0 2
J J X
J L E

庁内整理番号

8515-4D
6770-4J
6770-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 マスキングテープ

⑯ 特 願 平2-169369

⑰ 出 願 平2(1990)6月27日

⑱ 発 明 者 土 橋 明 彦 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
⑱ 発 明 者 萩 原 裕 之 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
⑱ 発 明 者 菊 池 隆 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内
⑱ 発 明 者 太 田 共 久 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 廣 瀬 章

最終頁に続く

明 細 書

マスキングテープ。

1. 発明の名称

マスキングテープ

2. 特許請求の範囲

1. テープ基材に、天然ゴム又はその変成物を主成分とし、これに網目構造を形成する熱反応性樹脂、該熱反応性樹脂の架橋剤及びアクリロイル(メタクリロイル)基を持つモノマーを配合した粘着剤組成物を塗工し、乾燥及び放射線照射して得られた粘着剤層を設けたことを特徴とするマスキングテープ。

2. アクリロイル(メタクリロイル)基を2つ以上持つモノマーを主成分100重量部に対し、1～50重量部配合した請求項1記載のマスキングテープ。

3. 照射する放射線が加速電子線であり、線量が0.1～50 Mradである請求項1記載の

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、自動車塗装等に用いられるマスキングテープに関する。

(従来の技術)

自動車塗装等に代表される焼付塗装に用いられるマスキングテープは、塗料の侵入を防ぐための高い密着性、粘着力及び耐溶剤性にほかに、加熱による粘着剤の凝集力の低下や、接着力の著しい上昇による剥離性の悪化がないように高い耐熱性が必要である。

従来マスキングテープ用の粘着剤としては天然ゴム又はその変性物を主成分とし、これにアクリルゴム及び網目構造を形成する熱反応性樹脂を配合してなる粘着剤が知られているが耐熱性が十分ではなかった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは前記要求を満たすものとして先に、天然ゴム又はその変成物を主成分とし、これにアクリルゴム、網目構造を形成する熱反応性樹脂、該熱反応性樹脂の架橋剤及び反応性フェノール樹脂を配合してなるマスキングテープ用粘着剤を提案した(特開平1-27110号)。

ところが、生産合理化などの理由から塗装方式が従来の1回塗装・1回焼付け(1C1Bと称す)から2回塗装・1回焼付け(2C1B)に変化しつつある。また1回当たりの焼付け時間も短縮される方向にあり、塗膜中に含まれる残溶剤量が増加し、また塗料の硬化も不十分になりつつある。そのため残溶剤により前述のマスキングテープ用粘着剤の反応性フェノール樹脂がブリードアウトしやすくなり、被着体へ転着したり粘着剤の凝集力が低下し凝集破壊による転着が発生するなどの問題が生じた。

本発明はこの問題点を解消し、耐溶剤性に優れたマスキングテープを提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

すなわち本発明は、前記問題点を解決するためになされたもので、テープ基材に、天然ゴム又はその変成物を主成分とし、これに網目構造を形成する熱反応性樹脂、該熱反応性樹脂の架橋剤及びアクリロイル(メタクリロイル)基を持つモノマーを配合した組成物組成物を塗工し、乾燥及び放射線照射して得られた粘着剤を設けたことを特徴とするマスキングテープを提供するものである。

以下本発明について詳述する。

本発明において用いられるマスキングテープのテープ基材としては塩化ビニルフィルム等のマスキングテープに通常用いられているものが用いられる。

本発明のマスキングテープの粘着剤に用いられる天然ゴムとしては通常使用しているリブドスモークドシート、エアドライシート、ペールクレープなどが挙げられる。更に天然ゴムにメタクリル酸メチルをグラフトしたヘベアプラスMGやSP

ラバーなどの変成物も、天然ゴムに代えてあるいは天然ゴムとともに用いることができる。

本発明で用いられる網目構造を形成する熱反応性樹脂としては架橋剤との反応性の高い水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基などを2個以上もった化合物が挙げられる。具体的には水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基などを両末端あるいは側鎖に導入したポリイソブレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリスチレン-ブタジエン樹脂、ポリアクリロニトリル-ブタジエン樹脂や、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。

次に、熱反応性樹脂の架橋剤としては多官能イソシアネート、アミノ樹脂、アミン、エポキシ樹脂など、通常用いられる熱反応性架橋剤が挙げられる。特に比較的低温で迅速に反応が進行する多官能イソシアネート、アミノ樹脂などが望ましい。ここでいう多官能イソシアネートとはトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘ

キサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネートなど、あるいはトリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体やヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット体などの各種誘導体など、一般の架橋用に使用されるものが利用できる。

次にアミノ樹脂としてはメラミン、ベンゾグアナミン及び尿素などにホルムアルデヒドやアルコールを付加縮合したもので、メチロールメラミン、メチル化メチロールメラミン、ブチル化ブチロールメラミン、メチロールベンゾグアナミン、メチロール尿素などが挙げられる。

特に好ましい熱反応性樹脂とその架橋剤としてはOH基を有するポリブタジエン樹脂又はポリウレタン樹脂又はポリイソブレン樹脂と多官能イソシアネート又はアミノ樹脂が挙げられる。

また、熱反応性樹脂は天然ゴムあるいはその変成物100重量部に対して、好ましくは1~10

0重量部、更に好ましくは5〜30重量部配合され、架橋剤は熱反応性樹脂の官能基に対しほぼ当量配合される。

本発明に用いるアクリロイル(メタクリロイル)基を持つモノマーとしてはアクリル酸(メタクリル酸)メチル、アクリル酸(メタクリル酸)エチル、アクリル酸(メタクリル酸)ブチル、アクリル酸(メタクリル酸)2-エチルヘキシルなどの単官能のアクリル酸(メタクリル酸)アルキルエステル及びエチレングリコールジアクリレート(メタクリレート)、ジエチレングリコールジアクリレート(メタクリレート)、トリエチレングリコールジアクリレート(メタクリレート)、ポリエチレングリコールジアクリレート(メタクリレート)、ジプロピレングリコールジアクリレート(メタクリレート)、ポリプロピレングリコールジアクリレート(メタクリレート)、1,4-ブタンジオールジアクリレート(メタクリレート)、1,5-ペンタジオールジ

アクリレート(メタクリレート)、1,6-ヘキサジオールジアクリレート(メタクリレート)、トリメチロールエタントリアクリレート(メタクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート(メタクリレート)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(メタクリレート)、ネトラメチロールメタンテトラアクリレート(メタクリレート)などアクリロイル(メタクリロイル)基を2つ以上もつ多官能モノマーなどが挙げられ、単独若しくは混合して使用される。

配合量は、主成分100重量部に対して1〜50重量部、好ましくは2〜20重量部である。(1重量部以下では、耐溶剤性向上の効果がなく、50重量部以上では接着力が低下し、マスキングテープとして使用できない。

本発明の粘着剤組成物には、各種ロジン系樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂などの天然物及びその誘導体や脂肪族系、脂環族系又は芳香族系の石油樹脂及びクロマンインデン樹脂、ステレン系樹脂、フェノール系樹脂又はキシレン樹

脂などの合成系樹脂等の公知の粘着付与剤を単独又は混合して使用できる。

更には、プロセスオイル、エキステンダーオイルなどの石油系軟化剤やポリイソブチレン、液状ポリイソブレンなどの液状ゴムや合成可塑剤などの軟化剤、炭酸カルシウムや炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、硫酸塩、硫酸などの各種充填剤などを必要に応じて添加することができる。

またフェノール系、ホスファイト系、フェノールホスファイト系、チオエーテル系などの各種酸化防止剤や光安定剤、重金属不活性化剤などの老化防止剤の添加も可能である。

この粘着剤組成物を必要に応じて有機溶剤等の希釈剤で希釈し、テープ基材に塗工する。

更に、テープ基材は必要に応じて背面処理剤や下塗剤の塗布などを行って使用する。

次に、乾燥は、マスキングテープ製造時粘着剤を希釈するために使用される水若しくは有機溶剤の蒸発、除去及び熱反応性樹脂とその架橋剤との

架橋反応の進行を目的とする工程であり、通常熱風送風型乾燥機が使用される。乾燥温度は使用する基材、熱反応性樹脂と架橋剤の反応速度によって適宜決められるが、通常50℃〜160℃、好ましくは80℃〜120℃である。50℃未満では熱反応性樹脂と架橋剤の反応が十分に進行せず、160℃を超えると、基材が熱により軟化し、搬送することができなくなる。

放射線照射は、アクリロイル(メタクリロイル)基を持つモノマーを重合、架橋させることを目的とする工程である。ここで放射線とは、活性エネルギー線で α 線、 β 線、 γ 線、中性子線、加速電子線のような電離性放射線並びに紫外線をいう。放射線の線量は0.5〜50Mradの範囲で使用できるが、1〜10Mrad程度が望ましい。また紫外線の場合、約180〜460nm波長の範囲で、発生源としては高圧の水銀ランプ等が適している。

線量が0.1Mradより低いとアクリロイル(メタクリロイル)基を持つモノマーの重合、架

橋反応が不十分であり、50 Mradを超えると副反応により接着力の低下や基材の劣化等が生じマスキングテープとして使用困難となる。

なお放射線としては、管理のしやすさ、エネルギー効率の良さから加速電子線が望ましい。

また放射線を照射する場合注意を要するのは照射雰囲気である。つまり発生したラジカルが空气中の酸素によって重合阻害されるので、場合によっては酸素などの不活性ガス等を用いて、照射雰囲気を適当な酸素濃度にまで下げることが好ましい。

(作用)

本発明のマスキングテープ用粘着剤が高い耐溶剤性を発現した理由は次のように考えられる。

熱反応性樹脂とその架橋剤が焼成工程で形成する網目構造に加え、アクリロイル(メタクリロイル)基を持つモノマーも放射線照射工程で網目構造を形成することで接着力が向上する。更に放射線照射工程で主成分である天然ゴムあるいはその

炭成物に生じたラジカル等の活性点と前述のアクリロイル(メタクリロイル)基を持つモノマーが反応し、主成分の直接架橋が進行したため耐溶剤性が向上するものと思われる。

(実施例)

以下、実施例をもって本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

第1表に示す粘着剤組成物を厚さ100 μ mで可塑剤量32重量部のPVCフィルム(オカネト製)に固形分で15 μ mになるように塗工し、110℃、2分間加熱乾燥した後、電子線照射装置(ES:社製、エレクトロカーテンCB150/15/10)を使用し、加速電圧175KV、窒素雰囲気下(酸素濃度500ppm)で各種線量の電子線を照射してマスキングテープを作製し、性能を評価した。結果も第1表に合わせて示す。なお、評価方法を以下に示す。

(1) 初期接着力: SUS-430BA板を被着体

としてJIS-C-2107に準じて測定した。

(2) 接着力の経時変化と耐溶剤性: SUS-430BA板に貼り付けた状態で、1, 1, 1-トリクロロエタン中に1分間浸漬し、120℃で60分間加熱した後の接着力の変化を%で示した。またSUS-430BA板の剝離面を観察し、粘着剤の転着の有無を調べた。

記号の説明

○: 転着なし、△: 転着あり(軽度)、×: 転着あり(顕著)

第1表

| | | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 実施例3 | 比較例3 | 比較例4 |
|---------------|--|------|------|------|------|------|------|------|
| 配合 (重量部) | グラフト天然ゴム (ヘベアプラスMC30) | 100 | 100 | 100 | 100 | | | |
| | 天然ゴム (パールクレープ) | | | | | 100 | 100 | 100 |
| | ポリウレタン (ニッポラン3022) ¹⁾ | 10 | | 10 | 10 | | | |
| | ポリイソブレン (クラブレンLIR-503) ²⁾ | | 10 | | | 15 | 15 | 15 |
| | イソシアネート (コロネートL) ³⁾ | 3 | 1 | 3 | 3 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | 触媒 (ジブチル錫ジラウレート) ⁴⁾ | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | 粘着付与剤 (ピコライトS-115) ⁵⁾ | 50 | 50 | 50 | 50 | 75 | 75 | 75 |
| | 酸化防止剤 (Mark AO-23) ⁶⁾ antioxidant | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 1,5-ヘキサジオールジアクリレート ⁷⁾ | 5 | | | 5 | | | |
| | トリメチロールプロパントリアクリレート ⁷⁾ | | 5 | | | 10 | 10 | |
| 電子線照射量 (Mrad) | | 4 | 4 | 4 | 0 | 4 | 0 | 4 |
| 性能 | 初着附着力 (g/25mm幅) | 500 | 680 | 650 | 680 | 600 | 750 | 700 |
| | 接着力の経時変化 (%) | 110 | 125 | 180 | 210 | 130 | 240 | 200 |
| | 耐溶剤性 | ○ | ○ | △ | × | ○ | △ | × |

¹⁾ 日本ポリウレタン工業社製²⁾ 横クレラ製³⁾ 和光純薬工業社製⁴⁾ 理化ハーキュレス製⁵⁾ アデカ・アークス化学社製⁶⁾ 日本化薬社製⁷⁾ 東京化成工業社製

(発明の効果)

本発明のマスキングテープは、接着力の経時変化が小さいことから接着力が向上し、その結果耐溶剤性が向上し、粘着剤の転着のない優れた特性を有している。

代理人 弁理士 横瀬 章



JP,04-061947,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION

No Rotation

☐ REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

第1頁の続き

⑦発 明 者 山 口

登

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社下
館研究所内